

# 玉米原淀粉和交联淀粉的共混改性

张小林<sup>1,2</sup>, 吴琦<sup>1</sup>, 罗明辉<sup>\*</sup>, 周华<sup>3</sup>

(1 南昌大学化工系, 江西南昌 330031; 2 南昌大学抚州医学分院, 江西抚州 344000; 3 厦门大学化学化工学院, 福建厦门 361005)

**摘要** [目的]研究淀粉材料的重结晶性能。[方法]将玉米原淀粉、低交联淀粉与高交联淀粉和水按一定比例混合、糊化后, 冷冻干燥制备出物理交联淀粉, 然后借助差热分析(DSC)、广角X射线衍射(XRD)分析仪器对其性能进行研究。[结果]DSC峰值温度随着玉米交联淀粉水分的减小逐渐增大; 压缩强度随高交联玉米淀粉含量的增加先增大后减小。在高交联玉米淀粉含量为12%时, 2种玉米淀粉压缩强度最大, 玉米原淀粉达到0.210 MPa, 玉米交联淀粉达到0.278 MPa。[结论]高交联淀粉含量不是越高越好, 只有添加适量高交联淀粉才能提高淀粉的重结晶性能。  
**关键词** 淀粉; 物理交联; 重结晶性能  
**中图分类号** S37 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2011)05-03081-03

**Blending Modification of Corn Native Starch and Cross linking Starch**  
**ZHANG Xiao-lin et al** (Department of Chemical Engineering, Nanchang University, Nanchang, Jiangxi 330031)  
**Abstract** [Objective] The research aimed to study recrystallization characteristics of starch materials. [Method] After the mixture and gelatinization of low corn cross-linking starch, native starch and high corn cross-linking starch as well as water with certain proportion, then freeze-drying was used to prepare the physical cross-linking starch. Finally, the recrystallization performance of freeze-drying starch were studied based on differential scanning calorimeter and X-ray diffraction analytical instrument. [Result] With the decrease of corn cross-linking starch moisture, DSC peak temperature increased gradually; however, compressive strength increased at first and then decreased with the increasing of cross-linking corn starch. When the content of high corn cross-linking starch achieved 12%, compressive strength of 2 kinds of corn starch reached to the maximum, moreover, when corn native starch was 0.210 MPa, corn cross-linking starch was 0.278 MPa. [Conclusion] The higher the high corn cross-linking starch did not the better the performance, only suitable amount of high corn cross-linking starch can improve the recrystallization performance of starch.  
**Key words** Starch; Physical cross-linking; Performance of recrystallization

淀粉颗粒是一种天然的多晶体系, 由于淀粉及淀粉衍生物的结晶结构对它们的相关性质存在很大影响, 因此对淀粉及其衍生物结晶结构的研究已成为国内外淀粉科技工作者非常重视的前沿课题之一<sup>[1-3]</sup>。但是对于淀粉而言, 在其糊化或热机械加工过程中, 淀粉微晶将会解体成为无定形材料, 且该种材料在干燥、放置或使用过程中易出现重结晶现象。所谓重结晶, 即淀粉大分子之间依靠氢键发生再度有序排列, 而重结晶作用将使材料性质发生相应的变化<sup>[4]</sup>。为更好地改善淀粉材料的性质, 对淀粉的重结晶性能进行研究具有理论与工程应用的价值。淀粉分子含有大量羟基(-OH), 通过氢键和微晶区形成物理交联网络的物理交联是淀粉重结晶的重要手段之一。淀粉结晶区主要是由支链淀粉的双螺旋结构相互靠近和排列形成的, 即在支化点附近形成结晶区<sup>[5]</sup>。

淀粉分子形成交联键后, 分子之间的氢键强度增强, 使淀粉颗粒结构更稳定, 受热难糊化, 交联程度越高, 抑制作用增强, 达到一定程度后淀粉颗粒在沸水中无法糊化, 此时的淀粉称为高交淀粉。高交淀粉含有大量的无定形区, 始终保持淀粉的颗粒状态, 无定形区呈疏松多孔结构, 水分子可以大量进入无定形区, 防止冷冻过程中冰的体积膨胀导致样品冻裂<sup>[3]</sup>。通过交联反应, 可以提高淀粉的支链含量和氢键强度, 并可探索不同种类淀粉对重结晶性能的影响。

淀粉糊化后, 淀粉分子链无规则分布在水中, 并可自由移动。原淀粉和交联淀粉糊化后与高交淀粉混合成均匀悬浮液, 在该悬浮液中淀粉分子和淀粉颗粒利用氢键, 相互靠

拢, 重新排列, 形成结晶区, 但这种结晶并不稳定, 可通过搅拌等方式将其破坏。通过冷冻干燥, 在-45℃时凝结成固体, 淀粉分子链被固定, 保持在水溶液时的状态, 其中的水分直接升华, 形成空洞, 而淀粉分子和高交淀粉颗粒间的重结晶被固定下来, 可通过各种检测手段对其重结晶性能进行研究。为此, 笔者尝试以玉米原淀粉、交联淀粉与高交联淀粉和水按一定比例混合、糊化后, 冷冻干燥制备出物理交联淀粉, 对其重结晶性能进行研究。

**1 材料与方法**

**1.1 原料、试剂及设备仪器** 玉米原淀粉(食品级, 威骏国际有限公司); 氢氧化钠(分析纯, 天津市大茂化学试剂厂); 盐酸(分析纯, 上海试剂化学有限公司); 三氯氧磷(分析纯, 上海青析化工科技有限公司); 氯化钠(分析纯, 上海试四赫维化工有限公司)。酸度计(PHS-3E, 上海精密仪器科技有限公司)、冷冻干燥机(FD-1型, 北京德天佑科技发展有限公司)、差热分析仪(CRY-2P, 上海精密科学仪器有限公司)、德国BrukerX射线衍射仪(D8 Focus, 德国布鲁克公司)、SANS微机控制电子万能试验机(CMT4104, 深圳市新三思材料检测有限公司)。

**1.2 试验方法**

**1.2.1 玉米交联淀粉的制备。**将300 g玉米原淀粉加入300 m冰中, 加入21 g NaCl在温度为40~50℃的条件下, 调节pH值至8~12, 加入淀粉干基0.004%的POCl<sub>3</sub>, 同时滴加质量分数为2.5%的NaOH, 维持pH值不变, 反应20~100 min, 反应结束调节pH值为6.5, 抽滤脱水, 洗涤3次, 将产品置烘箱内40℃烘干, 粉碎过100目筛, 放入样品袋<sup>[6]</sup>。

**1.2.2 高交联玉米淀粉的制备。**将300 g玉米淀粉加入300 m冰中, 加入21 g NaCl在温度为40~50℃的条件下, 调节

基金项目 厦门大学新教师启动基金项目(0040X12105)。  
作者简介 张小林(1962-), 男, 江西高安人, 教授, 博士, 从事精细化工和药物中间体的合成研究。\* 通讯作者。  
收稿日期 2010-11-16

pH 值至 8~12 加入适量的  $\text{POCl}_3$ , 反应结束调节 pH 值为 6.5 抽滤脱水, 洗涤 3 次, 将产品置烘箱内  $40\text{ }^\circ\text{C}$  烘干, 研磨过 100 目筛, 放入样品袋<sup>[7]</sup>。

**1.2.3 共混及物理交联淀粉的制备。**一定质量分数的玉米原淀粉、交联淀粉的悬浮液倒入烧杯中, 于  $90\text{ }^\circ\text{C}$  糊化 30 min 加入适量高交联玉米淀粉混合均匀后, 倒入自制的塑料模具中, 在  $-18\text{ }^\circ\text{C}$  下冷冻 24 h 再放入冷冻干燥机中干燥 48 h。

### 1.3 性能测试

**1.3.1 DSC 的测定。**将冷冻干燥后的物理交联淀粉在研钵中研磨成粉末, 在氧化铝坩埚称取约 10 mg 淀粉粉末, 扫描范围  $40\sim 250\text{ }^\circ\text{C}$ , 升温速率  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  用空坩埚作参比物。

**1.3.2 XRD 的测定。**将冷冻干燥后的物理交联淀粉在研钵中研磨成粉末, 粉末过 80 目筛后, 分别进行 X 射线衍射分析。测试条件: Cu 靶, Ni 滤波片,  $\lambda = 0.154\ 05\ \text{nm}$ , 电压 40 kV, 电流 30 mA, 扫描范围  $2^\circ\sim 60^\circ$ , 扫描速度  $2^\circ/\text{min}$ , 步距  $0.02^\circ$ 。

**1.3.3 压缩性能。**压缩试样的制备遵循《硬质泡沫塑料压缩试验方法》(GB/T 8813-1988)。将冷冻干燥后的样品从自制塑料模具中取出, 然后用砂纸把表面打磨光滑, 用 SANS 微机控制电子万能试验机对其压缩性能进行测试<sup>[8]</sup>。

## 2 结果与分析

**2.1 DSC 分析** 淀粉颗粒中存在 2 种不同特征的结晶, 一种是淀粉分子链间通过氢键形成的链链结晶结构, 一种是淀粉分子链和水分子链通过氢键形成的链水结晶结构<sup>[9]</sup>。链链结晶受淀粉颗粒含水量影响小, 链水结晶受淀粉颗粒含水量影响大。由表 1 可知, 峰值温度在  $90\text{ }^\circ\text{C}$  左右, 该峰实际上是因为加热升温过程中淀粉样品中的自由水分及结合水分蒸发(由链水结晶破坏)吸热形成的。随着样品中水分含量的降低, 吸热峰的峰值逐渐增大。因为当水分含量降低时, 淀粉分子运动能力降低, 影响双螺旋结构的重排, 链水结晶数目减少, 结合水分传质速率降低, 使得峰值温度升高<sup>[10]</sup>。

表 1 不同淀粉的热力学参数

Table 1 The thermodynamics parameters of different starches					
玉米淀粉	水分含量/%	$T_0$	$T_p$	$T_c$	$\Delta H$
Com starch	Moisture content	$^\circ\text{C}$	$^\circ\text{C}$	$^\circ\text{C}$	J/kg
原淀粉	15.09	44.2	94.5	150.4	34.35
Native starch	15.35	44.2	92.2	139.0	32.84
	16.26	44.2	90.0	152.4	37.50
交联淀粉	16.16	45.5	90.1	150.4	34.25
	17.95	44.2	88.9	155.5	33.53
Cross-linking starch	18.83	44.2	87.7	145.1	36.52

**2.2 XRD 分析** X 射线衍射技术是研究淀粉晶体结构的一个常用手段, 运用 origin7.5 软件平滑曲线直至光滑, 对淀粉 XRD 数据进行处理与制图, 并对其衍射面积积分。由图 1、2 可知, 冷冻干燥过的玉米原淀粉在  $2\theta$  为  $6.06^\circ$ 、 $16.78^\circ$ 、 $21.06^\circ$  处出现微弱衍射峰, 玉米交联淀粉在  $2\theta$  为  $17.22^\circ$ 、 $19.72^\circ$ 、 $21.91^\circ$ 、 $24.12^\circ$  处出现衍射峰, 随着高交联玉米淀粉含量的增加, 尖峰衍射特征渐渐减弱, 结晶区衍射面积先增大后减小(表 2)。

高交联玉米淀粉含量为 2% 时, 结晶衍射面积增加, 含量为 8% 时, 面积减小, 尖峰特征明显消失。高交联玉米淀粉能

与支链淀粉分子形成支化点, 支化点附近的分子侧链相互靠近, 形成氢键, 重结晶性能提高; 高交联玉米淀粉含量大幅度提高时, 空间位阻增大, 妨碍支链淀粉分子之间的平行定向, 导致重结晶效果降低。因此重结晶性能随高交联玉米淀粉含量的增加, 先提高后降低。高交联玉米淀粉含量相同时, 玉米交联淀粉尖峰衍射面积高于原淀粉。因为玉米交联淀粉支链含量高, 能形成更多数目的双螺旋结构。

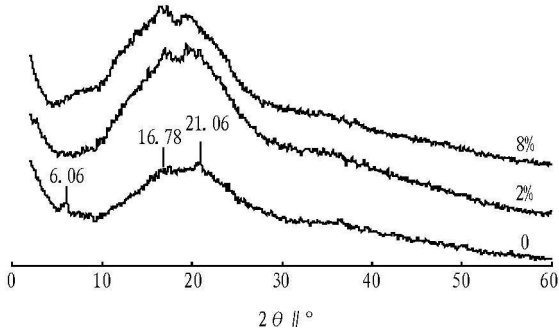


图 1 不同高交联玉米淀粉含量下原淀粉 X 射线衍射图谱  
Fig 1 X-ray diffraction spectrums of native starch under different amount of high corn cross linking starch

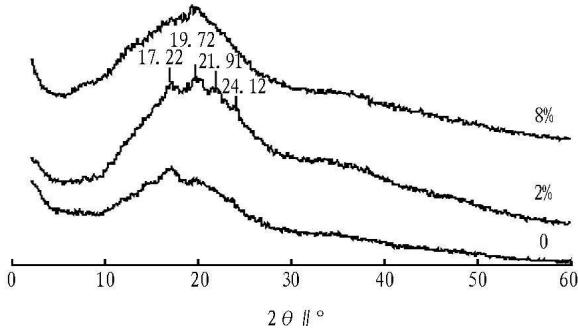


图 2 不同高交联玉米淀粉含量下玉米交联淀粉 X 射线衍射图谱  
Fig 2 X-ray diffraction spectrums of cross linking starch under different amount of high corn cross linking starch

表 2 不同淀粉结晶区衍射面积

Table 2 The diffraction area of crystalline region of different starches		
高交联玉米淀粉含量/%	玉米原淀粉	玉米交联淀粉
High com cross linking starch	Com native starch	Com cross linking starch
0	2 063.126 54	2 070.356 46
2	3 640.379 65	4 515.681 23
8	3 157.957 13	4 167.787 01

**2.3 高交联玉米淀粉含量对 2 种玉米淀粉力学性能的影响** 由图 3 可知, 玉米原淀粉和交联淀粉的压缩强度随着高交联玉米淀粉含量的增加, 先增大后减小, 逐渐下降与初始状态相同。在高交联玉米淀粉含量为 12% 时, 2 种玉米淀粉压缩强度最大, 玉米原淀粉达到  $0.210\ \text{MPa}$ , 玉米交联淀粉达到  $0.278\ \text{MPa}$ 。高交联玉米淀粉分子量大, 在淀粉材料中起骨架作用, 压缩强度上升, 但随着高交联玉米淀粉含量的进一步增加, 分子之间空间位阻增大, 无法相互靠拢, 支化点数目减少, 重结晶能力降低, 同时力学性能下降。由于玉米交联淀粉的氢键强度高, 其压缩强度大于玉米原淀粉。

## 3 结论

通过对 2 种不同种类的玉米淀粉冷冻干燥后重结晶的

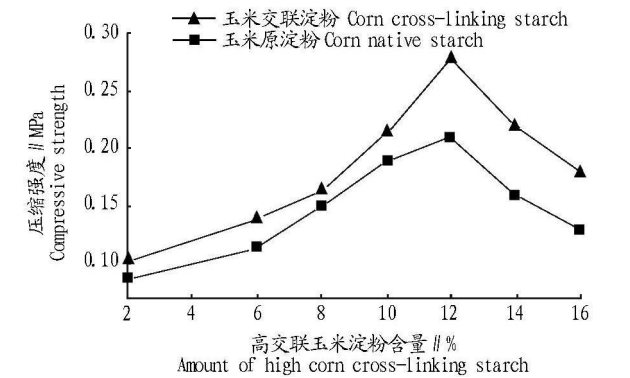


图 3 不同高交联玉米淀粉含量下 2 种玉米淀粉的压缩强度

Fig 3 The compressive strength of two kinds of corn starch under different amount of high corn cross linking starch

研究,得出以下结论: DSC 峰值温度随着玉米交联淀粉水分的减小逐渐增大,压缩强度随高交联玉米淀粉含量的增加先增大后减小;玉米交联淀粉的支链含量与氢键强度高,重结晶性能和压缩强度比玉米原淀粉好。在高交联玉米淀粉含量为 12% 时,2 种玉米淀粉压缩强度最大,玉米交联淀粉达到 0.278 MPa,玉米原淀粉达到 0.210 MPa。高交联玉米淀粉能与支链淀粉分子形成支化点,提高淀粉的重结晶能力,但随着高交联玉米淀粉含量的增加,空间位阻增大,分子之间

不易靠近,重结晶能力降低。重结晶性能和压缩强度随高交联玉米淀粉含量的增加,先增大后减小。支链含量高有利于重结晶,高交联玉米淀粉可以提高支化点数量,但是其含量不是越高越好,只有添加适量高交联玉米淀粉才能提高淀粉的重结晶性能。

参考文献

[1] 张友全,张本山,杨连生. 磷酸型两性淀粉结晶性质研究[J]. 华南理工大学学报: 自然科学版, 2002 30(9): 78- 81

[2] BILADERIS C G. Phase and state transitions in granular starches studied by dynamic differential scanning calorimetry[J]. Starch/Stärke, 2006 58 433- 442

[3] 张本山,徐立宏,高大维,等. 高交联玉米淀粉的非晶化特性[J]. 无锡轻工大学学报, 2001( 3): 234- 236

[4] 王佳丽,余建华,吴潇,等. 淀粉材料重结晶及其控制[J]. 粮食与油脂, 2009(9): 4- 5

[5] LIU Y Y, SHI Y C. Phase and state transitions in granular starches studied by dynamic differential scanning calorimetry[J]. Starch/Stärke, 2006 58 (9): 433- 442

[6] 田龙,刘亚伟. 三氯氧磷交联木薯淀粉的研究[J]. 上海造纸, 2006( 5): 52- 54

[7] 张本山,徐立宏,高大维,等. 高交联玉米淀粉的非晶化特性[J]. 无锡轻工大学学报, 2001 20( 3): 223- 227

[8] 戴玉明,巴志新,王章忠. 木质素增强硬质聚氨酯泡沫塑料抗压性能研究[J]. 南京工程学院学报: 自然科学版, 2005( 2): 23- 26

[9] 黄强,罗发兴,杨连生. 淀粉颗粒结构的研究进展[J]. 高分子材料科学与工, 2004( 5): 19- 23

[10] 孙秀萍. 酸水解淀粉制备淀粉微晶及其结晶结构与性质的研究[D]. 天津: 天津大学, 2003

(上接第 3080 页)

定域,对  $y$  影响很显著;只有  $x_2$  系数略微偏离显著性水平 0.05 否定域,落入显著性水平 0.10 否定域,对  $y$  影响较显著。总体来说拟合结果非常理想,可断定纯粹二次模型是针对该问题较为合理的一个模型。最后,对纯粹二次拟合模型进行拟合可信度的 F 检验,得到  $F(8, 33)$  值为 25.7898,上侧概率值为  $4.3965 \times 10^{-12}$ ,显著性检验表明多项式各项对  $y$  线性关系极显著( $P < 0.01$ ),从而确定萃取压力、 $\text{CO}_2$  流量、萃取时间以及萃取温度对萃取率的影响较为合理的纯粹二次多项式拟合模型为:

$$y = -67.7279 + 1.6423x_1 + 0.2062x_2 + 0.1143x_3 + 2.3855x_4 - 0.0376x_1^2 - 0.0031x_2^2 + 0.0004x_3^2 + 0.0280x_4^2$$

表 7 纯粹二次多项式拟合结果

Table 7 Fitting results of pure quadratic polynomial			
多项式的项	项系数	t 统计量	上侧概率
Polynomial terms	Coefficients of terms	t statistic	Upside probability
1	-67.727 9	-4.404 1	0.000 1
$x_1$	1.642 3	8.391 4	1.08E-09
$x_2$	0.206 2	1.985 9	0.055 4
$x_3$	0.114 3	5.696 4	2.36E-06
$x_4$	2.385 5	3.270 1	0.002 5
$x_1^2$	-0.037 6	-7.577 5	1.02E-08
$x_2^2$	-0.003 1	-2.426 7	0.020 9
$x_3^2$	-0.000 4	-4.541 3	7.08E-05
$x_4^2$	-0.028 0	-3.151 8	0.003 4

由上述拟合模型得到萃取茺荑籽油的最佳工艺条件: 萃取压力 21.84 MPa,  $\text{CO}_2$  流量 33.26 L/h, 萃取时间 142.90 min, 萃取温度 42.6℃, 该条件下最佳萃取率为 12.61%。

3 结论

试验考察在  $\text{CO}_2$  流量、萃取时间、萃取温度、萃取压力多个因素影响下茺荑籽油萃取率的变化,利用统计学方法对试验所得数据进行处理和分析,得到关于萃取率的多元非线性多项式函数,由此函数进一步获取最佳萃取率的工艺条件: 萃取压力 21.84 MPa,  $\text{CO}_2$  流量 33.26 L/h, 萃取时间 142.90 min, 萃取温度 42.6℃。应用超临界  $\text{CO}_2$  萃取技术在此最佳工艺条件下所得到的茺荑籽油萃取率(12.61%)是原水蒸气蒸馏法的至少 10 倍。

参考文献

[1] GERARD MOSCIANQ, MICHAEL FASANO, HUSH BOAKE ALLEN, et al. Organoleptic characteristics of flavormaterials[J]. Perfumer and Flavorist, 1991, 16(6): 43- 44

[2] 《天然香料手册》编委会. 天然香料手册[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1989: 173- 174

[3] 张慧敏,关东胜,孙容芳,等. 超临界二氧化碳法萃取杏仁油的研究[J]. 中国粮油学报, 2001 16(1): 17- 19

[4] 董海洲,万本屹,刘传富,等. 葡萄籽油超临界二氧化碳萃取最佳工艺参数及其理化特性的研究[J]. 中国粮油学报, 2004 19(5): 55- 58

[5] 焦静,郭康权,贾小辉,等. 超临界二氧化碳萃取石榴籽油的研究[J]. 食品科技, 2007 32(1): 199- 202

[6] 马清香,徐响,高彦祥. 超临界  $\text{CO}_2$  萃取万寿菊叶中叶黄素的研究[J]. 农业工程学报, 2007 23(8): 257- 260

[7] 罗登林,罗磊,刘建学,等. 表面活性剂对超临界  $\text{CO}_2$  萃取人参皂苷的影响[J]. 农业工程学报, 2009 25(1): 204- 207

[8] 刘玉平,孙宝国,石华治,等. 超临界二氧化碳萃取茺荑籽油的研究[J]. 中国粮油学报, 2008 23(4): 157- 159

[9] 费浦生,羿旭明. 数学建模及其基础知识详解[M]. 武汉: 武汉大学出版社, 2006: 86- 88

[10] 薛定宇,陈阳泉. 高等应用数学问题的 MATLAB 求解[M]. 北京: 清华大学出版社, 2008: 291- 293

[11] 杨飞,祝诗平,邱青苗. 基于计算机视觉的花椒外观品质检测及其 MATLAB 实现[J]. 农业工程学报, 2008 24(1): 198- 202